

VAPOR-PHASE, CATALYTIC OXIDATION OF HYDROCARBON

Patent Number: JP10310539
Publication date: 1998-11-24
Inventor(s): USHIKUBO TAKASHI;; ASAHINA HITOSHI;; OTA ICHIJI;; FUJITA AKIKO
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP
Requested Patent: ☐ JP10310539
Application Number: JP19970119523 19970509
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C11/02; B01J23/28; B01J27/02; C07C5/48; C07C51/16; C07C57/05;
C07C253/24
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for vapor-phase, catalytic oxidation of hydrocarbons, which produces industrially useful stocks, e.g. acrylonitrile, acrylic acid and olefins in high yield or selectivity in the presence of a newly developed composite metal oxide catalyst extremely effective for the oxidation.
SOLUTION: This method for vapor-phase, catalytic oxidation of hydrocarbons uses a composite metal oxide catalyst, containing molybdenum, vanadium and oxygen as the essential elements, and showing a Raman shift of the major peaks by scattered light in Raman spectroscopy appearing at 860 to 895 cm^{-1} , wherein the composition of the essential elements except oxygen satisfies the relationships $0.25 < r_{\text{Mo}} < 0.98$ and $0.003 < r_{\text{V}} < 0.75$ (r_{Mo} and r_{V} are molar fractions of Mo and V, based on the total essential elements except oxygen).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310539

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 7 C 11/02		C 0 7 C 11/02
B 0 1 J 23/28		B 0 1 J 23/28 Z
	27/02	27/02 Z
C 0 7 C 5/48		C 0 7 C 5/48
51/16		51/16

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-119523	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)5月9日	(72) 発明者	牛座 孝 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化学株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	朝比奈 均 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	太田 一司 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の気相接触酸化反応方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、炭化水素の気相接触酸化反応に極めて有効な複合金属酸化物触媒を見だし、それを用いることにより、工業原料として有用なアクリロニトリル、アクリル酸、オレフィンなどを高収率あるいは高選択率で製造すること。

【解決手段】 モリブデン、バナジウム、および酸素を含有し、酸素を除く上記各必須成分の存在割合が、下記式

【数1】 $0.25 < rMo < 0.98$

$0.003 < rV < 0.75$

(ただし、 rMo 、 rV は酸素を除く上記各成分の合計に対する Mo 、 V のモル分率を表わす)を満足し、ラマン分光測定において主要な散乱光によるピークのラマンシフトが $860 \sim 895 \text{ cm}^{-1}$ に現れる複合金属酸化物触媒を使用することを特徴とする炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデン、バナジウム、および酸素を含有し、酸素を除く上記各必須成分の存在割合が、下記式

$$\begin{aligned} \text{【数1】 } & 0.25 < r\text{Mo} < 0.98 \\ & 0.003 < r\text{V} < 0.75 \end{aligned}$$

(ただし、 $r\text{Mo}$ 、 $r\text{V}$ は酸素を除く上記各成分の合計に対する Mo 、 V のモル分率を表わす)を満足し、ラマン分光測定において主要な散乱光によるピークのラマンシフトが $860 \sim 895 \text{ cm}^{-1}$ に現れる複合金属酸化物触媒を使用することを特徴とする炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【請求項2】 炭化水素が炭素数2～8個のアルカンであることを特徴とする請求項1記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【請求項3】 炭化水素が炭素数3～8個のアルカンであり、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび/または α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する請求項1記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【請求項4】 炭化水素が炭素数3～8個のアルカンであり、アンモニアの存在下、 α 、 β -不飽和ニトリルを製造する請求項1記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【請求項5】 炭化水素がエタン、プロパン、および/またはブタン類であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【請求項6】 炭化水素がプロパンおよび/またはイソブタンであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【請求項7】 前記触媒が、ニオブを必須成分として含み、 $0 < r\text{Nb} < 0.75$ ($r\text{Nb}$ は酸素を除く複合金属酸化物の上記各成分の合計に対する Nb のモル分率を表わす)である複合金属酸化物を使用する請求項1ないし6のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【請求項8】 前記触媒が X を必須成分として含み(X はテルル、アンチモン、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガ、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素を示す)、 $0 < r\text{X} < 0.5$ ($r\text{X}$ は酸素を除く複合金属酸化物の上記各成分の合計に対する Nb のモル分率を表わす)である複合金属酸化物を使用する請求項1ないし7のいずれかに記載の炭化水素の気相接触酸化反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特定の複合金属酸化

物触媒の存在下に、炭化水素の気相接触酸化反応を行なう方法に関する。炭化水素の気相接触酸化反応は、その生成物の有用性や製造方法の経済性などから、工業的に広く実施されている。特に、炭化水素の部分酸化反応によるアクリル酸、無水マレイン酸等の含酸素有機化合物の製造、又は炭化水素とアンモニアの接触酸化反応によるアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリルの製造は工業的に重要である。このほかにも飽和炭素-炭素結合を不飽和結合に変換する反応、例えば、エタン、プロパン、ブタンなどのアルカンを、相当するアルケン、すなわちエチレン、プロピレン、ブテン類などに変換する気相接触酸化脱水素反応も実施されている。

【0002】

【従来の技術】これら炭化水素の気相接触酸化反応、特にアルカンの気相接触酸化反応方法は、使用される触媒が重要であり、現在まで広範な研究が行なわれている。その結果、多くの触媒が報告されているが、モリブデン、バナジウムなどを含有する複合金属酸化物触媒に関する報告例が多く、これらは他の触媒系よりも性能が優れている。この研究報告を例示すると、E. M. ThorsteinsonらがJournal of Catalysis 52巻、116-132頁において Mo 、 V を必須成分とする複合金属酸化物触媒によるエタンの気相酸化脱水素反応を報告し、また、McCainらも同様に Mo 、 V のほかに Nb を必須成分とする複合金属酸化物触媒によりエタンをエチレンに選択率よく転換することを報告している(米国特許第4,524,236号明細書、米国特許第4,596,787号明細書など)。このほかに、アルカンとアンモニアとの気相接触酸化反応によるニトリル製造においても、モリブデン、バナジウムを必須主元素として含む触媒として、 Mo-V-Ag-Bi 系触媒(特開平3-58961号公報)、 Mo-V-Sn-Bi-P 系触媒(特開平4-247060号公報)が報告されており、本発明者らも Mo-V-Te-X 系触媒(X は種々の元素が好適に選択される;特開平2-257号公報、特開平5-148212号公報、特開平5-208136号公報、特開平6-279351号公報、特開平6-287146号公報、特開平7-108101号公報など)を報告している。さらに、炭化水素の気相接触酸化反応による α 、 β -不飽和アルデヒド、および/または不飽和カルボン酸の製造触媒として Mo-V-Te-X-O 系触媒(X は種々の元素が好適に選択される;特開平6-279351号公報、特開平7-10801号公報)、 Mo-V-Nb または Ta 系触媒(特開平6-199731号公報)などが報告されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のようなこれまでに報告されている特許や関連する学術論文においては、モリブデン、バナジウムを必須成分とする複合金属酸化

物触媒中に存在する特定の結晶性物質が、炭化水素の気相接触酸化反応の速度や選択性を支配するという考察がなされているものもあるが、触媒の種類によっては、結晶性が不十分であったり、複数の種類の結晶性物質が共存するために、結晶構造のみでは触媒性能を説明し、制御することができないことがある。一般的に触媒の活性はその組成や構造に大きく依存する。しかしながら、触媒の組成を最適化すれば、本質的には優れた触媒活性が期待できるにもかかわらず、その調製方法などにより十分な触媒活性が発現できない場合が非常に多い。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を考慮しつつ、モリブデン、バナジウムを必須成分とし、必要に応じて触媒性能を向上させる特定の元素を含んだ複合金属酸化物触媒の調製方法とその特性、物理化学的性質について鋭意検討した結果、ラマン分光法測定において、特定のラマンシフトの位置に主要な散乱光によるスペクトルが現れる複合金属酸化物触媒を使用することにより、炭化水素の選択的な気相接触酸化反応において優れた性能を示すことを見だし、本発明に到達したものである。

【0005】すなわち、本発明の要旨は、モリブデン、バナジウム、および酸素を含有し、酸素を除く上記各必須成分の存在割合が、下記式

【0006】

【数2】 $0.25 < r_{Mo} < 0.98$
 $0.003 < r_V < 0.75$

(ただし、 r_{Mo} 、 r_V は酸素を除く上記各成分の合計に対する Mo 、 V のモル分率を表わす)を満足し、ラマン分光測定において主要な散乱光によるピークのラマンシフトが $860 \sim 895 \text{ cm}^{-1}$ に現れる複合金属酸化物触媒を使用することを特徴とする炭化水素の気相接触酸化反応方法に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、炭化水素の気相接触酸化反応に特定の構成元素と、特定のラマンシフトに、主要な散乱光によるピークを示す複合金属酸化物触媒が使用される。この複合金属酸化物触媒の構成元素としてはモリブデンとバナジウムを必須成分とするほか、ニオブを含むことが特に好ましく、また、テルル、アンチモン、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素 X を含むことが好ましく、特にこの X としては、テルルおよび／またはアンチモン、チタン、タンタル、タングステンが好ましい。

【0008】また、複合金属酸化物触媒中の酸素を除く

構成元素の存在割合が

$0.4 < r_{Mo} < 0.8$

$0.05 < r_V < 0.6$

であり、ニオブを必須成分として含む場合は、その存在割合が、 $0 < r_{Nb} < 0.75$ 、好ましくは $0.01 < r_{Nb} < 0.5$ であり、 X を必須成分として含む場合は、その存在割合が、 $0 < r_X < 0.5$ 、好ましくは $0 < r_X < 0.45$ であるのが好ましい。

【0009】また、複合金属酸化物触媒のラマン分光測定を行なった際に、上記したような特定のラマンシフトの位置に主要な散乱光のスペクトルを示すことが特徴であるが、その化学的な内容については未だ十分には明らかにされていないが、特定の化学結合状態を有する金属-酸素化学結合が、炭化水素の気相接触酸化反応に有効に作用しているものと推定される。すなわち、ラマン分光測定法は物質の化学結合状態の解析手法として近年広範に使用されているが、特定の化学結合状態にある金属-酸素結合が炭化水素を活性化し、目的とする生成物への変換を促進させているものと推定され、言い換えるなら、そのような有効な化学結合状態にある、金属-酸素結合を有する複合金属酸化物触媒を使用して、炭化水素の気相接触酸化反応を実施することにより、目的生成物を効率よく生成させることができるというものである。化学結合状態の解析はラマン分光法の他に赤外分光法も一般的に使用されているが、両者から得られる情報は異なる。すなわち、本発明で提案する $860 \sim 895 \text{ cm}^{-1}$ においては、ラマン分光法では共有結合性の金属-酸素の化学結合に対して高感度で検出することが可能であり、イオン結合性の化学結合に対し感度の高い赤外分光法とは測定から得られる情報が異なる。

【0010】また、モリブデンやバナジウム、ニオブなどを含む複合金属酸化物を対象としたラマン分光測定は、これまでもいくつかの研究報告がなされている。例えば、I. E. Wachsrは、 $Mo-V-Fe$ 系複合金属酸化物(Journal of Molecular Catalysis, 81巻, p. 63-p. 75(1993))、 $Mo-Nb$ 系複合金属酸化物(Applied Catalysis, A (General), 83巻, p. 179-p. 200(1992))、各種金属酸化物に担持された酸化バナジウム(Journal of Molecular Catalysis, 110巻, p. 41-p. 54(1996))、Journal of Physical Chemistry, 95巻, p. 5031-p. 5041(1991))、 $Mo-Bi$ 系複合金属酸化物(Journal of Physical Chemistry, 95巻, p. 10763-p. 10772(1991))、 Mo, V, Cr などの各種酸化物を担体に担持させた複合金属酸化物(Catalysis Today, 27巻, p. 437-p. 455(199

6)、Journal of Chemical Society Faraday Transactions, 92巻、p. 3259-p. 3265 (1996))

などを報告しているが、本発明で提案する $860\sim 895\text{ cm}^{-1}$ に、明瞭なラマンシフトは観察されていない。

【0011】本出願で提案するラマンシフトは特定の金属-酸素結合に対応するものと考えられるが、F. D.

Hardcastle, I. E. WachsによるJournal of Raman Spectroscopy, 21巻、p. 683-p. 691によると、この化学結合を、複合金属酸化物を構成する金属元素のうちの主成分である、モリブデンと酸素との化学結合として概算すると、例えば、 890 cm^{-1} のラマンシフトはモリブデンと酸素との結合距離が 1.74 Å ストローム、結合次数が 1.61 に相当する。もちろん、この化学結合が単純なモリブデンと酸素との化学結合であるかどうかについては未だ明らかではなく、例えば、バナジウムやあるいは任意に添加された成分元素を含む化学結合であることも考えられる。いずれにせよ、特定のラマンシフトに現れるラマン散乱スペクトルを有する複合金属酸化物触媒が、炭化水素の気相接触酸化反応に有効に作用するものである。

【0012】本発明方法で使用する複合金属酸化物触媒の調製方法について述べる。該複合金属酸化物は、モリブデンとバナジウムを必須成分とする他、好ましくはニオブを含み、さらにXとして表示された、テルル、アンチモン、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガ、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素を任意成分とする。各成分の存在割合については前記したとおりである。上記の複合金属酸化物の原料としては、構成元素のカルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、酸化物、オキシ酸、オキシ酸の塩、ハロゲン化物、水素酸、アセチルアセトナート、アルコキシド等の化合物を使用することができる。複合金属酸化物の調製方法は、特に制限はなく、複合金属酸化物の原料の水もしくは有機溶媒の溶液又はスラリーより調製する方法や、複合金属酸化物の原料を混合して高温固相反応により調製する方法などが一般的である。

【0013】ここではモリブデン、バナジウム、ニオブ、テルルからなる複合金属酸化物触媒の調製方法を例示するが、他の任意成分を含む場合も同様に調製することができる。メタバナジン酸アンモニウム塩の水溶液に、テルル酸の水溶液、シュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液、およびパラモリブデン酸アンモニウム塩の水溶液を各々の金属元素の原子比が所定の割合となるような量比で順次添加し、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、凍結乾

燥法、真空乾燥法等で乾燥させた後、焼成する方法が一般的である。

【0014】この焼成方法は、焼成する乾燥物の性状や規模により、任意に採用することが可能であるが、蒸発皿上での熱処理や回転炉、流動焼成炉等の加熱炉による熱処理等が通常行なわれる。また、これらの処理を複数種組み合わせてもよい。これら焼成条件も採用される方法により異なるが、通常、温度は $200\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $250\sim 650^\circ\text{C}$ 、処理時間は通常5分 \sim 30時間、好ましくは1 \sim 10時間行われる。また、焼成は、酸素雰囲気中で行ってもよいが、酸素不存在下での加熱処理を採用してもよく、あるいは酸素雰囲気中での加熱処理と酸素不存在下での加熱処理を組み合わせることも可能である。酸素不存在下での加熱処理に際しては、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中または真空中で行われる。

【0015】このようにして製造される複合金属酸化物触媒は、単独で用いてもよいが、周知の担体成分、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミノシリケート、珪藻土などを1 \sim 90重量%程度含んだ混合物として使用することもできる。すなわち、複合酸化物が触媒活性成分である触媒であれば良い。このようにして調製された複合金属酸化物触媒はラマン分光法測定によりラマンシフトが測定され、本出願で提案するようなラマンシフトに主要な散乱光スペクトルを示す複合金属酸化物が、特に好適に炭化水素の気相接触酸化反応に使用できるものとして見いだされた。このラマン分光法の測定方法については、FT-ラマン法、レーザーラマン法、UV-ラマン法などが採用され、市販の機器、またはこれらの測定原理と要件を満たした装置で測定できる。該複合金属酸化物触媒は着色しているものが多く、十分な感度で測定するためには、アルゴンイオンレーザーにより励起された散乱光を測定するレーザーラマン法が最も一般的である。また、測定に当たっては、レーザー光による試料の損傷を防止するため、回転セルや試料の冷却が行なわれる。ラマン分光測定の結果、本出願で提案する $860\sim 895\text{ cm}^{-1}$ のラマンシフトに主要なピークが観察される。なお、ここで主要なピークとは、触媒の活性成分である複合金属酸化物の示すピーク、すなわち $800\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大のピークを意味する。この主要なピークのほかに、それよりも小さいピークが観察されることがあってもよい。また、上記したような周知の担体を使用した場合も担体によっては強いラマン散乱スペクトルを示すが、ここではこの担体に由来するラマン散乱ピークを除去した複合金属酸化物に由来する散乱光ピークについて述べている。

【0016】以上の方法で製造した複合金属酸化物触媒は、炭化水素の気相接触酸化反応による有機化合物の製造に利用される。本発明における炭化水素の気相接触酸

化反応とは、炭化水素を酸素と気相接触反応させるものであるが、酸素のほかにアンモニアや水蒸気などを反応系に存在させるような反応も含まれ、含酸素有機化合物、脱水素化有機化合物、ニトリル類などの各種の有機化合物の製造に適用される。そして、本発明で製造された複合金属酸化物触媒の使用条件は、各触媒系において既に公知の反応条件と同じ条件にすればよく、従来法で製造された類似の組成の触媒を使用した場合と比較して、目的とする生成物をより高選択率、高収率で得ることができる。

【0017】反応原料の炭化水素としては、炭素数2～8程度のアルカン又はアルケン、炭素数6～12程度の芳香族炭化水素などが挙げられる。特にアルカンの気相接触酸化反応に対して有効である。その反応例としては、アルケンおよび／又はアルカンとアンモニアとの気相接触酸化反応によるニトリルの製造（例えば、プロピレンおよび／又はプロパンとアンモニアからのアクリロニトリルの製造、イソブテンおよび／又はイソブタンとアンモニアからのメタクリロニトリルの製造）、アルカンおよび／又はアルケンの部分酸化反応による不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸の製造（例えば、プロパンおよび／又はプロピレンからのアクロレイン、アクリル酸の製造、イソブタンおよび／又はイソブテンからのメタクロレイン、メタクリル酸の製造）、飽和カルボン酸の酸化脱水素反応（例えば、イソ酪酸からメタクリル酸の製造）、炭化水素の酸化脱水素反応（例えば、ブテンからのブタジエンの製造）、各種炭化水素の部分酸化反応による酸無水物の製造（例えば、ナフタレン又はキシレンからの無水フタル酸の製造、ブタンおよび／又はブテンからの無水マレイン酸の製造）などがある。

【0018】炭化水素の気相接触酸化反応の条件について述べる。該触媒は、他の気相接触酸化反応用の金属酸化物触媒と比較して、通常500℃以下の比較的低温下においてもアルカンの部分酸化活性が高いという特性を有する。該触媒を用いた気相接触酸化反応においては、反応温度が200～500℃、好ましくは300～450℃程度であり、気相反応におけるガス空間速度SVが100～10000hr⁻¹、好ましくは300～6000hr⁻¹の範囲であり、反応は通常大気圧下で実施できるが、低度の加圧下または減圧下でもよい。また、空間速度と酸素分圧を調整するための希釈ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスを用いることができる。反応方式は固定床、流動層等のいずれも採用できるが、発熱反応であるため、流動層方式の方が反応温度の制御が容易である。

【0019】本発明で使用する複合金属酸化物触媒は、特にアルカンとアンモニアとの気相接触酸化反応によるニトリルの製造、さらにはプロパンからのアクリロニトリルの製造に好適である。この反応において、反応系に供給する酸素の割合が、生成するアクリロニトリルの選択

率に関して重要であり、酸素はプロパンに対して特に0.2～4モル倍量の範囲で高いアクリロニトリルの選択率を示す。また、反応に供与するアンモニアの割合は、プロパンに対して特に0.1～3モル倍量の範囲が好適である。

【0020】また、本発明で提案する複合金属酸化物触媒を用い、アルカンの気相接触酸化反応を行ない、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の製造、あるいはオレフィンの製造を有効に実施することが可能であり、特にプロパンからのアクロレインおよび／またはアクリル酸、あるいはプロピレンの製造や、エタンからエチレンの製造に有効である。反応原料ガスとしてはアルカンと酸素含有ガスを使用するが、更に、水蒸気を用いるのが好ましく、水蒸気により目的生成物の選択性を更に向上させることができる。原料ガスのモル比としては、好ましくは（アルカン）：（酸素）：（水蒸気）＝1：（0.2～5）：（0～40）である。

【0021】あるいは同様に、アルカンとアンモニアとの気相接触酸化反応によりニトリルと α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸、あるいはオレフィンを併産させることも可能である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎり、これらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例におけるアルカン転化率（％）、目的生成物選択率（％）、目的生成物収率（％）は、各々以下の式で示される。

【0023】

【数3】アルカンの転化率（％）＝（消費アルカンのモル数／供給アルカンのモル数）×100

目的生成物の選択率（％）＝（生成目的生成物のモル数／消費アルカンのモル数）×100

目的生成物の収率（％）＝（生成目的生成物のモル数／供給アルカンのモル数）×100

例えば、プロパンからアクリル酸を製造する場合は、

【0024】

【数4】プロパンの転化率（％）＝（消費プロパンのモル数／供給プロパンのモル数）×100

アクリル酸の選択率（％）＝（生成アクリル酸のモル数／消費プロパンのモル数）×100

アクリル酸の収率（％）＝（生成アクリル酸のモル数／供給プロパンのモル数）×100

【複合金属酸化物触媒の調製】

参考例1

<Mo_{0.1}V_{0.25}Nb_{0.12}O_x（触媒I）の調製>実験式Mo_{0.1}V_{0.25}Nb_{0.12}O_xを有する複合金属酸化物を次のように調製した。温水100ミリリットルに4.09gのメタバナジン酸アンモニウム塩を添加し、これとは別に

7. 77 gのシュウ酸ニオブアンモニウムを10ミリリットルの水に溶解させて得た水溶液、24.7 gのバロモリブデン酸アンモニウムを80ミリリットルの水に溶解させて得た水溶液をそれぞれ調製し、前述のバナジウムを含む水溶液に順次添加し、得られたスラリーを攪拌混合した。このスラリーを加熱処理して水分を除去した。こうして得られた乾燥物を窒素気流中600℃で4時間焼成した。

参考例2

<Mo_{0.1}V_{0.25}Nb_{0.12}O_x (触媒II) の調製>参考例1と同様に乾燥物を得た後、空気流通下、400℃で4時間焼成した。

参考例3

<Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_n (90wt%) / SiO₂ (10wt%) (触媒III) の調製>実験式Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_n (90wt%) / SiO₂ (10wt%) を有する複合金属酸化物を次のように調製した。温水5.68リットルに1.38kgのバロモリブデン酸アンモニウム塩、275gのメタバナジン酸アンモニウム塩、413gのテルル酸を溶解し、均一な水溶液を調製した。さらにシリカ含量が20wt%のシリカゾル658g、およびニオブの濃度が0.659mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液618gを加えて混合し、スラリーを調製した。このスラリーを乾燥させ水分を除去した。次いでこの乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。

参考例4

<Mo_{0.1}V_{0.3}Sb_{0.2}Nb_{0.05}O_n (90wt%) / SiO₂ (10wt%) (触媒IV) の調製>実験式Mo_{0.1}V_{0.3}Sb_{0.2}Nb_{0.05}O_n (90wt%) / SiO₂ (10wt%) を有する複合酸化物を次のように調製した。温水2.1リットルに122gのメタバナジン酸アンモニウム塩、三酸化アンチモン102gを添加し90℃で6時間スラリーを加熱処理し、水分を除去して約3/4に濃縮した。これをスラリーAとする。これとは別に温水1.23kgにバロモリブデン酸アンモニウム塩614gを添加し溶解させた後40℃に加温してモリブデンを含む水溶液を調製した。さらに温水4.62kgにシュウ酸ニオブアンモニウム77g溶解させた後40℃に加温しニオブを含む水溶液を調製した。これらスラリー、または水溶液をそれぞれ約30℃に冷却し、スラリーAに前述のモリブデンを含む水溶液、次いでシリカ含量が20wt%のシリカゾル400g、さらに前述のニオブを含む水溶液を添加し攪拌、混合した後噴霧乾燥機により水分を除去し乾燥させた。次いでこの乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。

参考例5

<Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.23}O_x (触媒V) の調製>実験式M

o₁V_{0.3}Te_{0.23}O_xを有する複合酸化物を次のように調製した。

【0025】温水57ミリリットルに1.75gのメタバナジン酸アンモニウム塩、8.83gのバロモリブデン酸アンモニウム塩、2.64gのテルル酸を順次添加し、得られた水溶液を乾燥させ水分を除去した後、得られた乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。

参考例6

<V_{0.3}Nb_{0.12}Te_{0.23}O_x (触媒VI) の調製>実験式V_{0.3}Nb_{0.12}Te_{0.23}O_xを有する複合酸化物を次のように調製した。温水57ミリリットルに1.75gのメタバナジン酸アンモニウム塩、2.64gのテルル酸を順次添加し、バナジウム及びテルルを含む水溶液を調製した。これとは別に2.66gのシュウ酸ニオブアンモニウムを温水12ミリリットルに溶解し、前述のバナジウム及びテルルを含む水溶液と混合してスラリーを得た。このようにして得られたスラリーを乾燥させ水分を除去した後、得られた乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。

【0026】なお、上記参考例1～6において製造された触媒I～VIにおける、各成分の存在割合は以下に示す通りである。

【0027】

【表1】

参考例1 (触媒I)

Mo_{0.1}V_{0.25}Nb_{0.12}O_n

rMo=0.73

rV=0.18

rNb=0.088

参考例2 (触媒II)

参考例1 (触媒I) に同じ

参考例3 (触媒III)

Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_n

rMo=0.61

rV=0.18

rNb=0.073

rTe=0.14

参考例4 (触媒IV)

Mo_{0.1}V_{0.3}Sb_{0.2}Nb_{0.05}O_n

rMo=0.65

rV=0.19

rNb=0.032

rSb=0.13

参考例5 (触媒V)

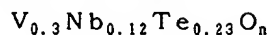
Mo_{0.1}V_{0.3}Te_{0.23}O_n

rMo=0.65

rV=0.20

rTe=0.15

参考例6(触媒VI)



$$r\text{V} = 0.46$$

$$r\text{Nb} = 0.18$$

$$r\text{Te} = 0.35$$

〔ラマンスペクトルの測定〕日本分光社のNR-1800型レーザーラマン測定装置を使用し、試料を回転セルにのせ、高速で回転させながら、励起光にアルゴンイオンレーザー(波長514.5nm)を使用し、レーザーの出力10mW、照射時間512秒、積算回数2回でラマン散乱光を測定した。得られたラマンスペクトルを図1～図4に示す。なお、図3に触媒IIIのラマンシフトを100～4000 cm^{-1} で測定したものを示したが、これから明らかであるように、主要なスペクトルは1000 cm^{-1} よりも小さい波数に現れる。このため、本発明で使用する触媒I～VIのラマンシフトは500～1100 cm^{-1} の範囲で測定したスペクトルを示した。

【0028】それぞれの触媒試料について強いラマン散

乱光(ピーク)を示す位置(ラマンシフト)は、触媒I:870 cm^{-1} 、触媒II:870 cm^{-1} 、触媒III:885 cm^{-1} 、触媒IV:878 cm^{-1} 、触媒V:820 cm^{-1} 、触媒VI:937 cm^{-1} および773 cm^{-1} であった。

〔触媒活性試験〕

A.プロパンの酸化脱水素反応によるプロピレンの製造
実施例A-1

参考例1のようにして調製された触媒I0.1gを固定床流通型反応器に充填し、空間速度SVを約5300 h^{-1} に固定して、プロパン:酸素:窒素:水蒸気=1:2:11:6のモル比でガスを供給し、反応温度を330℃、360℃、380℃、400℃、420℃としてそれぞれ気相接触酸化反応を行なった。その結果、下記表-1に示すような速度でプロピレンを得ることができた。

【0029】

【表2】

表-1

反応温度 (℃)	プロピレン生成速度 (g/kg-Cat·h)
330	8.1
360	13.3
380	16.5
400	18.6
420	19.1

実施例A-2

参考例2のようにして調製された触媒II0.1gを固定床流通型反応器に充填し、空間速度SVを約6100 h^{-1} に固定して、プロパン:酸素:窒素:水蒸気=1:4:8:5.8のモル比でガスを供給し、反応温度を330℃、360℃、380℃、400℃、420℃とし

てそれぞれ気相接触酸化反応を行なった。その結果、下記表-2に示すような速度でプロピレンを得ることができた。

【0030】

【表3】

表-2

反応温度 (℃)	プロピレン生成速度 (g/kg-Cat·h)
330	7.5
360	10.7
380	13.5
400	17.6
420	20.5

比較例A-1

参考例5のようにして調製された触媒V0.1gを固定床流通型反応器に充填し、実施例1と同様の反応条件でプロパンの接触酸化反応330℃から420℃の温度範囲で行なった。その結果生成物中にはCO₂、COが検出されるのみでプロピレンは検出されなかった。

比較例A-2

参考例6のようにして調製された触媒VI0.1gを固定床流通型反応器に充填し、実施例1と同様の反応条件でプロパンの接触酸化反応330℃から420℃の温度範囲で行なった。その結果生成物中にはCO₂、COが検出されるのみでプロピレンは検出されなかった。

B.プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応によるアクリロニトリルの製造

実施例B-1

参考例3のようにして調製された触媒III0.55gを固定床流通型反応器に充填し、空間速度SVを約900hr⁻¹に固定して、プロパン：アンモニア：空気=1：1.2：15のモル比でガスを供給し、反応温度を410℃、420℃、430℃、440℃、450℃として、それぞれ気相接触酸化反応を行なった。その結果を下記表-3に示す。

【0031】

【表4】

表-3

反応温度 (℃)	プロパン 転化率 (%)	アクリロニトリル 選択率 (%)	アクリロニトリル 収率 (%)
410	80.5	61.6	49.6
420	87.2	61.0	53.2
430	91.2	56.6	51.6
440	91.3	50.1	45.7
450	91.3	43.6	39.8

実施例B-2

固定床流通型反応器に参考例3に記したようにして調製された触媒IIIを100mg充填し、反応温度、および／または反応器に供給されるガス組成を下記表-4に示すように変化させたもとでプロパンとアンモニアとの気

相接触酸化反応を行なった。その結果を下記表-4に示す。

【0032】

【表5】

表-4

	反応ガス 組成 PPA/NH ₃ /O ₂ /N ₂ (vol)	PPA 濃度 (vol%)	反応 温度 (℃)	PPA 転化率 (%)	AN 選択率 (%)	PPY 選択率 (%)
(1)	1/0.4/0.8/3.2	18.5	420	28.9	65.3	11.4
(2)	1/0.4/1/4	15.6	420	28.1	63.8	12.1
(3)	1/0.4/1.2/4.8	13.5	420	25.0	62.4	14.4
(4)	1/0.4/1/4	15.6	430	35.3	62.1	10.5

PPA:プロパン; PPY:プロピレン; AN:アクリロニトリル

実施例B-3

参考例4のようにして調製された触媒IVO. 55gを固定床流通型反応器に充填し、空間速度SVを約900h⁻¹に固定して、プロパン:アンモニア:空気=1:1.2:15のモル比でガスを供給し、反応温度を41

0℃、420℃、430℃として、それぞれ気相接触酸化反応を行なった。その結果を下記表-5に示す。

【0033】

【表6】

表-5

反応温度 (℃)	プロパン 転化率 (%)	アクリロニトリル 選択率 (%)	アクリロニトリル 収率 (%)
410	83.3	50.7	42.2
420	89.0	49.3	44.3
430	92.2	47.4	44.4

実施例B-4

参考例4のようにして調製された触媒IVO. 2gを固定床流通型反応器に充填し、空間速度SVを約2200h⁻¹に固定して、プロパン:アンモニア:空気=1:0.3:4のモル比でガスを供給し、反応温度を410

℃、420℃、430℃として、それぞれ気相接触酸化反応を行なった。その結果を下記表-6に示す。

【0034】

【表7】

表-6

反応温度 (℃)	プロパン転化率 (%)	アクリロニトリル 選択率 (%)	プロピレン選択率 (%)
410	19.5	52.6	21.0
420	25.1	55.1	17.9
430	29.9	54.1	15.7

C. プロパンの気相接触酸化反応によるアクリル酸の製造

実施例C-1

参考例3のようにして調製された触媒III O. 55gを

固定床流通型反応器に充填し、空間速度SVを約1250 hr⁻¹に固定して、プロパン：空気：水蒸気=1：15：14のモル比でガスを供給し、反応温度を350℃、360℃、370℃、380℃、390℃として、

それぞれ気相接触酸化反応を行なった。その結果を下記表-7に示す。

【0035】

【表8】

表-7

反応温度 (℃)	プロパン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)
350	58.2	64.5	37.6
360	66.7	60.4	40.3
370	74.4	53.6	39.8
380	80.5	48.8	39.3
390	87.5	39.3	34.4

実施例C-2

参考例4のようにして調製された触媒IV100mgを固定床流通型反応器に充填し、プロパン：空気=1：4 (vol)の反応ガスを1.37g-プロパン/g-触媒・時間の速度で供給し、反応温度400℃、410℃

のもとで気相接触酸化反応を行なった結果を下記表-8に示す。

【0036】

【表9】

表-8

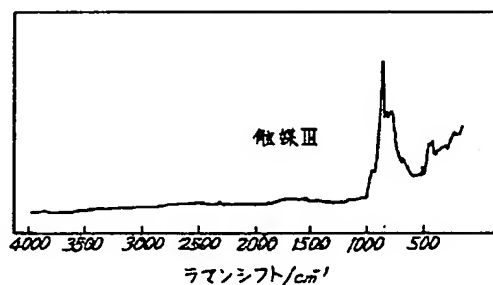
	反応 温度 (℃)	プロパン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	プロピレン 収率 (%)
(1)	400	11.0	29.6	3.3	3.8
(2)	410	15.2	32.1	4.9	4.2

【0037】

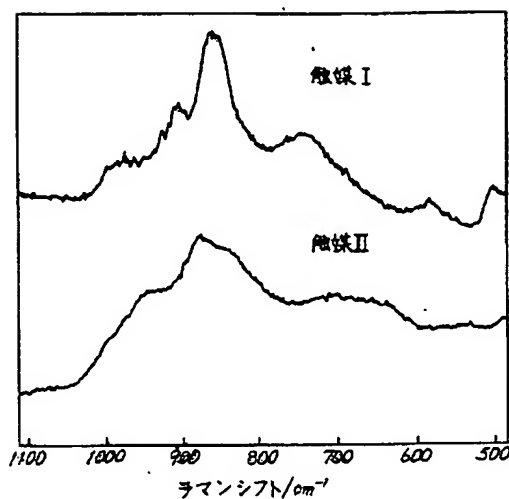
【発明の効果】本発明は、炭化水素の気相接触酸化反応に極めて有効な複合金属酸化物触媒を見いだしたもの

で、それを用いることにより、工業原料として有用なアクリロニトリル、アクリル酸、オレフィンなどを高収率あるいは高選択率で製造することができる。

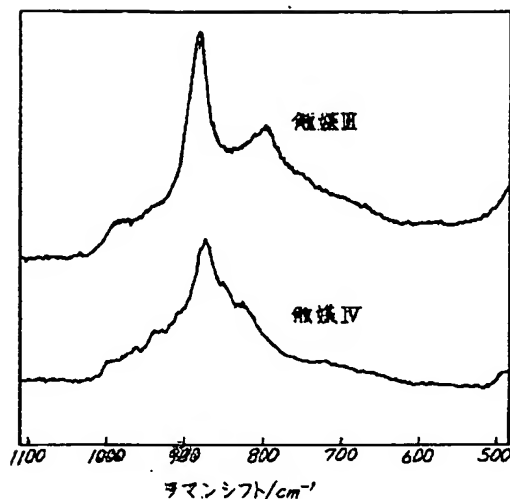
【図3】



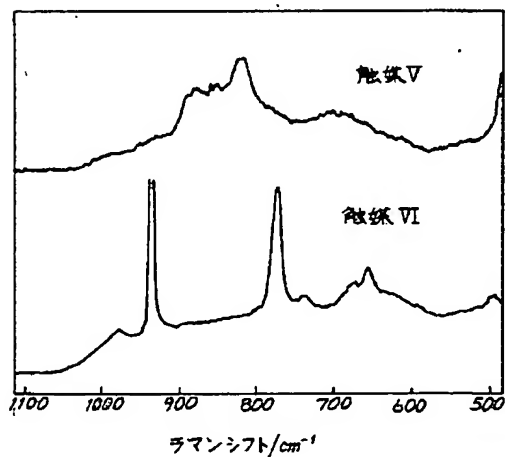
【図1】



【図2】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成9年6月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】 参考例1及び参考例2で調製した触媒I及びIIのラマン分光測定により500～1100 cm⁻¹の範囲で測定したスペクトルを示した図である。

【図2】 参考例3及び参考例4で調製した触媒III及びIVのラマン分光測定により500～1100 cm⁻¹の範囲で測定したスペクトルを示した図である。

【図3】 参考例3で調製した触媒IIIのラマン分光測定により100～4000 cm⁻¹の範囲で測定したスペクトルを示した図である。

【図4】 参考例5及び参考例6で調製した触媒V及びVIのラマン分光測定により500～1100 cm⁻¹の範囲で測定したスペクトルを示した図である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 7 C 57/05		C 0 7 C 57/05	
253/24		253/24	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 藤田 明子
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内